

技术进展

二氧化碳矿物碳酸化固定的技术进展

杨林军, 张霞, 孙露娟, 张宇, 颜金培

(东南大学洁净煤发电与燃烧技术教育部重点实验室, 江苏南京 210096)

摘要: CO₂ 矿物碳酸化固定可实现 CO₂ 的永久封存, 环境风险性小, 但苛刻的反应条件、过低的反应速率是困扰该技术发展的瓶颈。对 CO₂ 矿物碳酸化固定的工艺路线、所用原料及其强化措施的研究现状做了详细评述; 指出以工业固体废弃物为原料, 结合运用超重力强化传递反应技术与碳酸酐酶高效催化性能, 实现烟气 CO₂ 分离、碳酸化固定、固体废弃物资源化利用多过程集成耦合的原位 CO₂ 固定技术是适合我国现阶段国情的 CO₂ 重要控制措施。

关键词: 二氧化碳; 矿物固定; 过程强化

中图分类号: X51

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)08-0013-04

Advances in carbon dioxide sequestration by mineral carbonation

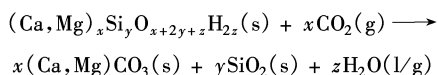
YANG Lin-jun, ZHANG Xia, SUN Lu-juan, ZHANG Yu, YAN Jin-pei

(Key Laboratory of Clean Power Generation and Combustion Technology of the Ministry of Education, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: Mineral CO₂ sequestration offers a permanent and inherently safe method of CO₂ disposal. However, mineral sequestration also faces tremendous challenges because of rigorous reaction condition, slow reaction rates, leading to poor throughput and high costs. The process routes, feedstock and enhancement schemes of mineral CO₂ sequestration are reviewed. It is pointed out that the sequestration of CO₂ directly from the flue gas by industrial residues carbonation via the combination of Hige with enzyme carbonic anhydrase, will be a promising option for CO₂ disposal, which may realize the separation and sequestration of CO₂ from the flue gas, and the utilization of industrial residues.

Key words: carbon dioxide; mineral sequestration; process intensification

由温室气体 CO₂ 等导致的温室效应已引起国际社会的广泛关注, 其中大量化石能源的使用是引起大气中 CO₂ 浓度增加的主要原因。国外先进国家已对 CO₂ 控制技术展开了大量相关研究, 我国目前对于 CO₂ 控制的研究还处于起步阶段。CO₂ 控制问题主要包括分离回收、固定和转化 3 个方面, 固定技术主要有地质固定、海洋封存、生物固碳、CO₂ 矿物碳酸化固定等。CO₂ 矿物碳酸化固定是模仿自然界中 Ca/Mg 硅酸盐矿物的风化过程, 该设想首次由 Seifritz^[1] 提出, 可用如下通式表示:



与其他固定技术相比, 矿物碳酸化固定环境风险性小, 可实现 CO₂ 的永久封存, 而地质固定则存在 CO₂ 逃逸进入大气环境、地下水等风险, 海洋封存则明显受到地域限制, 同时对海洋生物可能存在一定影响, 生物固碳则需要较长时间才能显示效果。本文对 CO₂ 矿物碳酸化固定的研究现状及其过程强化

途径做了详细评述。

1 研究现状及分析

1.1 CO₂ 矿物碳酸化固定工艺及其强化措施

自然界存在大量钙镁硅酸盐矿石, 如硅灰石 CaSiO₃、橄榄石 Mg₂SiO₄、蛇纹石 Mg₃Si₂O₅(OH)₄ 等, 这些钙镁硅酸盐矿石与 CO₂ 之间的反应虽可自发进行, 生成稳定的碳酸盐, 但反应过程极其缓慢, 不能直接用于工业过程。为提高矿物碳酸化过程的反应速率、提高有效成分的转化率以及降低整个过程的能耗, 国外对此展开了大量的深入研究。

目前, CO₂ 矿物碳酸化固定工艺路线通常可分为: ①直接工艺, 即 CO₂ 与矿石颗粒一步碳酸化反应生成碳酸盐(包括干法、湿法 2 种); ②间接工艺, 即先用媒质(浸出剂)从矿石中浸出钙镁离子, 然后进行碳酸化反应生成碳酸盐及媒质, 媒质再循环利用, 所用的媒质主要有盐酸、硫酸、氯化镁熔盐、乙酸、氢氧化钠等。在上述工艺路线中, 直接干法碳酸化工

艺因反应条件苛刻,转化率低,目前除芬兰外,其他国家已基本转向其他工艺的研究。以盐酸、硫酸、氯化镁熔盐、氢氧化钠等为媒质的间接工艺因存在媒质再生利用耗能高、腐蚀性强等缺陷,近几年来相关报道已逐渐减少。目前的主要研究侧重于直接湿法碳酸化工艺,该工艺被看成是最有希望的 CO₂ 固定工艺途径^[2],其实质是 CO₂ 溶于水形成碳酸,在碳酸的作用下矿石逐步溶解并沉淀出碳酸盐,该工艺主要包括 CO₂ 溶解、钙镁离子从矿石中浸出、碳酸盐沉淀生成等 3 个过程,通常认为钙镁离子的浸出是整个过程的速率控制步骤^[3]。据此,研究人员曾先后采用以下措施强化碳酸化过程:①矿石预处理,包括加热活化、蒸汽活化、强酸化学活化、机械研磨等,以增大矿石比表面积;②加添加剂,如 NaHCO₃/NaCl、螯合剂、酸、碱等;③移去生成的 SiO₂ 惰性表面层。

通过上述强化措施,CO₂ 碳酸化反应时间已由过去几十小时缩短至几小时以内,CO₂ 反应压力也由 100 多个大气压(1 大气压 = 101325 Pa)减至几十个大气压,转化率明显提高,但离工业化应用仍有很大距离,且费用明显高于其他固定技术。这主要是由于直接湿法碳酸化工艺存在如下矛盾:矿石中钙镁离子的浸出易在酸性条件下进行,虽然通过提高 CO₂ 压力、增强溶液酸性可促进钙镁离子浸出,但不利于 CaCO₃/MgCO₃ 沉淀生成,同时 CO₂ 的传质吸收也更加困难。为此, Park 等^[4]提出了二步湿法碳酸化工艺,即先用弱酸及螯合剂混合液在酸性环境下浸出钙镁离子,然后在碱性条件下(加 NH₄OH)进行 CO₂ 传质吸收、碳酸盐生成反应,并发现上述条件下 CO₂ 的传质吸收是整个过程的速率控制步骤,但未探讨弱酸、螯合剂及 NH₄OH 的循环利用问题。

1.2 固体废弃物碳酸化固定 CO₂

鉴于不少固体废弃物富含 Ca、Mg 且呈碱性,近年来国外开展了以固体废弃物为原料固定 CO₂ 的研究。Huijgen 等^[5]以钢渣为原料,采用直接湿法碳酸化工艺固定 CO₂,发现在 CO₂ 压力为 3 MPa、温度 100℃、固体废弃物粒径 < 38 μm 等条件下,反应 30 min 可使钙转化率达到 74%。Iizuka 等^[6]以废弃的建筑材料为原料,利用直接湿法碳酸化工艺固定 CO₂,并获得高纯 CaCO₃ 产品。Rendek 等^[7]采用直接干法工艺研究垃圾焚烧底灰的固碳性能,发现 1 kg 底灰可固定 12.5 ~ 24.0 L CO₂ 气体,并能抑制底灰中 Pb、Cr、Cd 等有毒重金属的浸出。Stolaroff 等^[8]提出一种利用钢渣、废弃建筑材料中浸出的

Ca²⁺ 固定大气中 CO₂ 的技术方案。与硅酸盐矿石相比,固体废弃物反应活性高、粒度小、不需进行预处理,同时不少固体废弃物靠近 CO₂ 排放源,如粉煤灰、钢渣、垃圾焚烧飞灰等。因此,利用固体废弃物固碳可实现 CO₂ 原位固定,如利用钢渣固定炼钢过程中产生的 CO₂ 及粉煤灰固定电厂中排出的 CO₂,还可获得高附加值的副产物或改善固体废弃物性能,如 Teir 等^[9]提出利用醋酸为媒质的间接工艺以钢渣替代天然石灰石制取轻质碳酸钙的技术方案,并进行了钢渣在醋酸溶液中的 Ca²⁺ 浸出实验,发现与硅灰石相比,钢渣更易浸出 Ca²⁺。

我国粉煤灰、钢渣等固体废弃物年排放量已分别达到 1 亿 t 及 3 000 多 t,且 CaO 含量较高;另外,以消石灰为主要成分的电石渣也是固碳的重要原料,年排放量已逾千万吨,电石渣碳化法制取轻质碳酸钙和纳米级碳酸钙在我国已有成熟技术。同时,有大量富含钙镁离子的废水作为固体废弃物的浸出剂,如制盐废水、电厂冲灰水、湿法脱硫废水(Ca²⁺ 含量为 2 000 ~ 16 000 mg/kg)、高矿化度的油田采出水、天然盐水,可以增加固碳所需的钙镁离子含量。因此,以固体废弃物为原料固定 CO₂,特别适合我国现阶段的国情,更有可能在 CO₂ 矿物碳酸化方向取得突破,早日在我国实现工业应用。

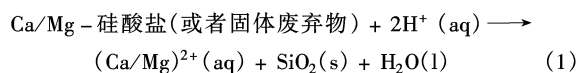
2 CO₂ 矿物碳酸化固定的过程强化技术探讨

2.1 CO₂ 矿物碳酸化固定的传质-反应过程

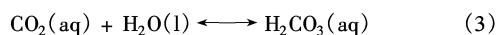
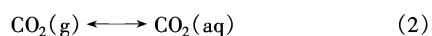
目前,CO₂ 矿物碳酸化固定研究均基于以下方案:分离获得纯 CO₂,加压液化后输送至矿物固定点,然后在高温、高压下将 CO₂ 转化为 CaCO₃/MgCO₃。据估计,CO₂ 分离、压缩、输送占整个固碳成本的 40% ~ 50%,这将导致矿物碳酸化固定费用明显高于地质固定、深海封存技术。因此,若能在常压下直接将烟气中 CO₂ 转化为 CaCO₃/MgCO₃,实现 CO₂ 原位固定,省去分离、压缩、输送步骤,则有望比地质固定、深海封存技术更具竞争力。

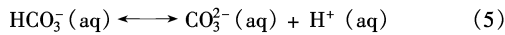
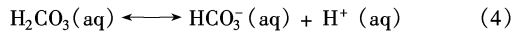
矿物(包括固体废弃物)碳酸化固定 CO₂ 主要包括如下传质-反应过程:

(1) 钙、镁离子从硅酸盐矿物或固体废弃物中浸出。

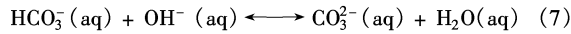


(2) CO₂ 传质吸收并转化为 HCO₃⁻、CO₃²⁻ 离子。

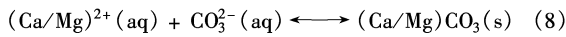




当 $\text{pH} \geq 10$ 时,还可同时发生以下反应



(3) $\text{CaCO}_3/\text{MgCO}_3$ 沉淀析出。



上述传质-反应过程中, $(\text{Ca}/\text{Mg})^{2+}$ 浸出(式 1)、 CO_2 传质吸收(式 2)及 CO_2 水合反应(式 3)是主要的速率控制步骤,通过强化 $\text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ 传质-反应过程和促进 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 浸出,可加速矿物碳酸化固定速率。虽在强碱性条件下可加速 $\text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ 转化速率,但需消耗大量的碱性物质[如 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 NaOH 等]。 CO_2 传质主要由液膜控制,采用可强化传递过程的传质反应设备(如超重力旋转填料床)可加速 CO_2 吸收传质过程。目前国外对 CO_2 矿物碳酸化固定的研究一般着眼于碳酸化方法及操作条件的优化,而对碳酸化设备的研究很少,主要采用高压搅拌釜式反应器。

2.2 超重力强化 CO_2 传质吸收

超重力旋转填料床是一种利用高速旋转的填料床产生的强大离心力强化传递和多相反应过程的一项突破性技术,可以对以液相控制的 CO_2 等传递过程进行数量级上的强化。陈建峰等^[10]鉴于传统碳化法制备轻质 CaCO_3 存在的缺陷及其整个过程主要由 CO_2 传质吸收控制的特点,提出采用超重力反应沉淀法制备碳酸钙,他们发现在超重力环境下,不仅 CO_2 的传质得到极大强化,并且还可加速 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解,碳化时间缩短至原来的 $1/10 \sim 1/4$, CaCO_3 产品性能明显提高。目前,超重力旋转填料床碳化法制备纳米碳酸钙已是一项具有相当经济效益的成熟技术。

张君等^[11]用超重力强化氨水吸收烟道气中的 CO_2 制取碳酸氢铵,以解决传统合成工艺需要高压(约 0.8 MPa)、高 CO_2 浓度(体积分数 6% ~ 30%)与常压烟道气 CO_2 浓度低之间的矛盾;我国台湾 Liu 等^[12]采用超重力旋转填料床反应器进行 NaOH 、乙醇胺(MEA)、苯丙胺(AMP)吸收 CO_2 的研究,发现超重力可有效促进 CO_2 传质吸收,气相总传质系数显著增大。近年来,对其基础理论和工程应用研究取得了显著进展,将该技术应用于 CO_2 矿物碳酸化固定,有望降低矿物固定所需的 CO_2 压力,实现常压下 CO_2 碳酸化固定,并缩短碳酸化反应时间,但目前未

见应用超重力强化 CO_2 碳酸化固定的研究报道。

2.3 超重力与碳酸酐酶耦合实现直接从烟气中吸收碳酸化固定 CO_2

碳酸酐酶(CA)是广泛存在于动植物和某些微生物体内的一种含锌金属酶,是已知的催化反应速率最快的生物催化剂,可显著加速 CO_2 水合反应,每个分子 CA 能在 1 s 内催化 1.4×10^6 个 CO_2 分子和水结合成 H_2CO_3 。鉴于碳酸酐酶在 CO_2 水合反应中的优异催化性能,国外对 CA 固定化技术及其催化吸收 CO_2 做了不少研究,以铁屑、陶瓷、多孔玻璃、石墨、聚酰胺、壳聚糖-海藻酸等为载体,采用共价结合法、包埋法制备了多种适合催化吸收 CO_2 的固定化碳酸酐酶。Bhattacharya 等^[13]以铁屑为载体制备用于催化 CO_2 水合反应的固定化 CA,并发现在温度低于 65°C 、 $\text{pH} 6 \sim 10$ 内的催化性能没有明显变化。加拿大 CO_2 Solution 公司^[14]以陶瓷弧鞍填料、尼龙、聚乙烯等为载体固定 CA,采用填料塔型生化反应器脱除潜艇内的 CO_2 。有关采用碳酸酐酶强化 CO_2 碳酸化固定的研究, Bond 等^[15-16]提出以固定化 CA 为催化剂,利用海水、盐水或油田采出水中的 Ca^{2+} 将烟气中 CO_2 转化为 CaCO_3 的仿生 CO_2 固定方案,考察了商品碳酸酐酶及动植物中提取的粗酶的催化性能, CA 的固定化方法,以及模拟海水、油田采出水及 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、重金属离子等对碳酸酐酶催化性能的影响,发现从动植物中提取的粗酶也有较佳的催化性能,在通常浓度范围内,所考察的杂质对碳酸酐酶催化性能没有明显影响,但没有进行以碳酸酐酶为催化剂催化吸收 CO_2 及将 CO_2 气体转化为 CaCO_3 的研究,只是参照 CA 活性测定方法—— pH 法,采用 CO_2 预饱和溶液进行了实验。Mirjafari 等^[17]研究了碳酸酐酶对饱和 CO_2 溶液与 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 反应形成 CaCO_3 的催化作用,发现存在碳酸酐酶时, CaCO_3 明显生成时间可由几分钟缩短至几秒钟之内。

综上所述,应用超重力和碳酸酐酶耦合强化技术,一方面可有效促使 CO_2 传质吸收,同时又可将溶解的 CO_2 迅速转化为 CO_3^{2-} 。此外,固定化碳酸酐酶的制备技术目前已较为成熟,陶瓷、石墨、多孔玻璃、铁屑等均可作为固定化载体,可制备出适于旋转填料床操作环境的固定化酶。从原料和工艺路线考虑,应选择一些含钙镁的工业固体废弃物,采用间接工艺过程,以实现烟气 CO_2 分离、碳酸化固定、固体废弃物资源化利用多过程集成耦合的新颖 CO_2 固定技术。

3 结语

CO₂ 矿物碳化固定作为一种重要的 CO₂ 固定技术,具有环境风险性小、可实现永久封存等优点,但过低的反应速率、苛刻的反应条件使固定成本过高。因此,进行 CO₂ 矿物碳化固定的过程强化研究具有重要现实意义,基于 CO₂ 矿物(固体废弃物)碳化固定的传质-反应过程,以工业固体废弃物为原料,利用超重力技术强化 CO₂ 传质吸收、碳酸酐酶促进吸收的 CO₂ 转变为 CO₃²⁻,以从烟气中直接吸收碳化固定 CO₂,最终实现烟气 CO₂ 分离、固定、固体废弃物资源化利用多过程集成耦合的新颖 CO₂ 固定技术,特别适合我国现阶段国情。研究可从以下 3 方面来开展:一是固体废弃物中钙、镁离子的浸出特性研究;二是超重力强化固体废弃物碳化固定 CO₂ 的性能研究,以实现在常压下 CO₂ 固体废弃物碳化固定;三是将超重力强化传递反应技术与碳酸酐酶高效催化性能有机结合,研究固定化碳酸酐酶对 CO₂ 固体废弃物碳化固定的催化作用,以缩短碳化反应时间,提高固定效率。

参考文献

- [1] Seifritz W. CO₂ disposal by means of silicates[J]. *Nature*, 1990, 345: 486.
- [2] Huijgen W J J, Comans R N J. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation, literature review update 2003—2004 [R]. Netherlands: ECN School Fossiel, 2005.
- [3] Huijgen W J J, Witkamp G J, Comans R N J. Mechanisms of aqueous wollastonite carbonation as a possible CO₂ sequestration process[J]. *Chemical Engineering Science*, 2006, 61(20): 4242 - 4251.
- [4] Park A-H A, Fan L S. CO₂ mineral sequestration: Physically activated dissolution of serpentine and pH swing process[J]. *Chemical Engineering Science*, 2004, 59(22/23): 5241 - 5247.
- [5] Huijgen W J J, Witkamp G J, Comans R N J, et al. Mineral CO₂ sequestration by steel slag carbonation[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(24): 9676 - 9682.
- [6] Iizuka A, Fujii M, Yamasaki A, et al. Development of a new CO₂ sequestration process utilizing the carbonation of waste cement[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43(24): 7880 - 7887.
- [7] Rendek E, Ducom G, Germain P. Carbon dioxide sequestration in municipal waste incinerator (MSWI) bottom ash[J]. *Journal of Hazardous Materials B*, 2006, 128(1): 73 - 79.
- [8] Stolaroff J K, Lowry G, et al. Using CaO- and MgO-rich industrial waste streams for carbon sequestration[J]. *Energy Conversion and Management*, 2005, 46: 687 - 699.
- [9] Teir S, Eloneva S, Zevenhoven R, et al. Dissolution of steelmaking slags in acetic acid for precipitated calcium carbonate production[J]. *Energy*, 2007, 32: 528 - 539.
- [10] 陈建峰. 超重力技术及应用: 新一代反应与分离技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [11] 张君. 超重力强化氨水脱除 CO₂ 生成碳酸氢铵晶体的研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2006.
- [12] Lin C C, Liu W T, Tan C S, et al. Removal of carbon dioxide by absorption in a rotating packed bed[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, 42(11): 2381 - 2386.
- [13] Bhattacharya S, Schiavone M, Chakrabarti S, et al. CO₂ hydration by immobilized carbonic anhydrase[J]. *Biotechnology Applied Biochemistry*, 2003, 38: 111 - 117.
- [14] CO₂ Solution Inc. Process and apparatus for the treatment of carbon dioxide with carbonic anhydrase: US, 6524843[P]. 2003 - 02 - 15.
- [15] Bond G M, Stringer J, Brandvold D K, et al. Development of integrated system for biomimetic CO₂ sequestration using the enzyme carbonic anhydrase[J]. *Energy & Fuels*, 2001, 15(2): 309 - 316.
- [16] Liu N, Bonel G M, McPherson B J, et al. Biomimetic sequestration of CO₂ in carbonate form: Role of produced waters and other brines[J]. *Fuel Processing Technology*, 2005, 86(14/15): 1615 - 1625.
- [17] Mirjafari P, Asghari K, Mahinpey N. Investigating the application of enzyme carbonic anhydrase for CO₂ sequestration purposes[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(3): 921 - 926. ■

关注安全饮用水 陶氏“2007 蓝色星球长跑”来到中国

2007 年 7 月 26 日,由陶氏化学公司赞助的“2007 蓝色星球长跑”(“Blue Planet Run”,下文中简称 BPR)的跑者到达北京;为此,陶氏在菖蒲河公园召开“蓝色星球长跑 北京欢迎仪式暨新闻发布会”。陶氏亚太兼大中华地区总裁麦健铭先生、前女子短道速滑世界冠军杨扬女士、BPR 跑者以及陶氏公司的员工代表出席了发布会。

目前,世界上有超过 10 亿的人缺乏安全的饮用水;每天都有近 6 000 人死于水源问题导致的疾病。BPR 是全球第一个环球接力长跑项目,旨在呼吁人们关注这些严峻的安全饮用水问题并筹募善款。筹得的资金将由“蓝色星球长跑基金会”(BPR Foundation)用于进行全球各地的清洁水

供应项目。

在北京的欢迎仪式暨新闻发布会上,来自陶氏的跑者玛丽(Mary Chervenak)说:“我非常荣幸能参与到 BPR 的活动中来,为这项伟大的事业贡献一份力量。在过去的 55 天里,我们在所到之处,都了解了各地不同的饮水状况,我们希望用积极的行动去引起全世界对清洁饮用水问题的关注”。

麦健铭表示:“为人们提供安全的饮用水是陶氏 2015 年可持续发展目标的一个重要部分,这与‘2007 蓝色星球长跑基金会’的目标不谋而合。因此,陶氏支持并参与了这次活动,积极帮助世界上那些急需安全和持续饮用水供应的地区”。(张冉冉)